

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-174626

(43)Date of publication of application : 13.07.1993

(51)Int.Cl.

H01B 3/12

C04B 35/46

H01G 4/12

(21)Application number : 03-333348

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 17.12.1991

(72)Inventor : OTANI OSAMU

SOMA IZURU

TAKAHARA WATARU

(54) REDUCTION-RESISTANT DIELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide excellent dielectric characteristics even when fired in a non-oxidizing atmosphere and also reduce an electrostatic capacity rate-of- change by adding predetermined quantities of MnO, Cr₂O₃, and Y₂O₃ to BaTiO₃.

CONSTITUTION: MnO of 0.01-1.0mol%, Cr₂O₃ of 0.01-1.0mol%, and Y₂O₃ of 0.01 to 10.0mol% are added to BaTiO₂ of 100mol%. At least one kind selected from the group consisting of BaSiO₂, [Ba_α, Ca(1-α)]SiO₃ (where 0.43≤α≤0.62) may be added by 0.5 to 10.0mol% to the composition. The composition is fired at 900-1200°C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-174626

(43)公開日 平成5年(1993)7月13日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 3/12	3 0 3	9059-5G		
C 0 4 B 35/46		D 7310-4G		
H 0 1 G 4/12	3 5 8	7135-5E		

審査請求 未請求 請求項の数2(全12頁)

(21)出願番号	特願平3-333348	(71)出願人	000003067 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22)出願日	平成3年(1991)12月17日	(72)発明者	大谷 修 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
		(72)発明者	相馬 出 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
		(72)発明者	高原 弥 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
		(74)代理人	弁理士 山谷 皓榮 (外1名)

(54)【発明の名称】 耐還元性誘電体磁器組成物

(57)【要約】

【目的】 本発明は耐還元性誘電体磁器組成物に関し、非酸化性雰囲気中で焼成しても優れた誘電体特性を有するとともに、静電容量変化率の小さいものを提供することを目的とする。

【構成】 BaTiO₃ を100モル%に対して、MnOを0.01~1.0モル%、Cr₂O₃を0.01~1.0モル%、Y₂O₃を0.01~1.0モル%の範囲で含有するものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 BaTiO_3 を100モル%に対して、
 MnO 0.01～1.0モル%
 Cr_2O_3 0.01～1.0モル%
 Y_2O_3 0.01～10.0モル%

の範囲の組成であることを特徴とする耐還元性誘電体磁器組成物。

【請求項2】 請求項1記載の組成物に対し添加物として、

BaSiO_3 、 CaSiO_3 、 $\{\text{Ba}\alpha, \text{Ca}(1-\alpha)\}\text{SiO}_3$

(ただし、 $0.43 \leq \alpha \leq 0.62$) が一種以上で0.5 から10.0モル%を含有することを特徴とする耐還元性誘電体磁器組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は耐還元性誘電体磁器組成物に係り、特にニッケル等の卑金属を内部電極として使用する積層磁器コンデンサ用に優れた特性を持つ、寿命特性のよい耐還元性誘電体磁器組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】通信機、電子計算機、テレビ受像機等に用いるIC回路素子等に広く使用される積層磁器コンデンサの製造方法としては、誘電体シートの上に内部電極となる電極ペーストを印刷し、これを複数枚積み重ねて熱圧着して積層化し、この積層体を自然雰囲気中で焼成して焼結体を作り、これに内部電極と導通する外部引出し電極を焼付けする方法が知られている。

【0003】この場合、コンデンサの内部電極となる電極ペーストと誘電体を同時に焼成するため、内部電極の材料としては誘電体が焼結する温度内で電極が形成できると、自然雰囲気中で加熱しても酸化したり、誘電体と反応しないことが必須条件である。

【0004】これらの条件を満たすものとして、従来、白金やパラジウムなどの貴金属が主に使用されていた。しかし、これらの貴金属は非常に安定であるが、高価であり、積層磁器コンデンサのコストアップの最大の原因となっていた。

【0005】そのため安価なニッケル等の卑金属を内部電極として使用する試みがなされている。しかし、ニッケルは酸化性雰囲気中で加熱すると酸化し、誘電体と反応して電極形成が不可能となる。

【0006】一方、ニッケルが酸化しないように中性あるいは還元性雰囲気中で焼成すると、今度は誘電体材料が還元され、比抵抗が非常に低いものとなってしまう、コンデンサ用誘電体材料として使用できないという欠点がある。

【0007】このような欠点を改善するため、従来、誘電体磁器組成物として、 BaTiO_3 、 CaZrO_2 、 MnO 等を含有する誘電体磁器組成物が提案されている

(例えば特開昭62-2408号公報参照)。

【0008】しかし、これらの誘電体磁器組成物は、比誘電率等の誘電体特性は良好であるが、コンデンサ用材料として実用化する場合、その寿命に問題がある。即ち、耐還元性の材料では、非酸化性雰囲気中で焼成された場合には誘電体が還元され、寿命が短くなるのが一般的である。

【0009】この点を考慮して、本特許出願人は、先に寿命特性のよい耐還元性誘電体磁器組成物として、 BaTiO_3 、 MnO 、 Y_2O_3 、 $\{\text{Ba}\alpha, \text{Ca}(1-\alpha)\}\text{SiO}_3$ (ただし、 $0.43 \leq \alpha \leq 0.62$) 等から成る誘電体磁器組成物を提案した(特願平3-18261号明細書参照)。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】ところが、これらの誘電体磁器組成物では、これを用いて積層磁器コンデンサを形成したときの寿命特性と、一定電圧を印加した状態での静電容量の経時変化が大きという問題点があった。

【0011】従って本発明の目的は、中性あるいは還元性の非酸化性雰囲気中で焼成しても優れた誘電体特性を有するとともに、静電容量の経時変化が小さく、且つ優れた寿命特性を有する、Ni等の卑金属の内部電極を有する積層磁器コンデンサの形成に適した耐還元性誘電体磁器組成物を提供するものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明者等は鋭意研究の結果、 BaTiO_3 100モル%に対して、

MnO 0.01～1.0モル%
 Cr_2O_3 0.01～1.0モル%
 Y_2O_3 0.01～10.0モル%

の範囲の組成にすることにより、これを達成できることを見出した。

【0013】なお、上記組成物に対して、 BaSiO_3 、 CaSiO_3 、 $\{\text{Ba}\alpha, \text{Ca}(1-\alpha)\}\text{SiO}_3$ (ただし、 $0.43 \leq \alpha \leq 0.62$) のうち少なくとも一種を0.5～10.0モル%含有することにより、更に寿命特性を向上させることができる。

【0014】

【作用】本発明の組成の誘電体磁器組成物は中性あるいは還元性雰囲気中で焼成しても十分高い比抵抗を有し、静電容量の温度に対する変化率が小さく、かつ比誘電率が高く、誘電体損失が小さい上に、静電容量の経時変化が非常に小さいものが得られる。

【0015】これにより、ニッケル等の卑金属を内部電極に有する積層磁器コンデンサを形成するのに有用な耐還元性誘電体磁器組成物を得ることができる。

【0016】

【実施例】

(1) 第1実施例

図1及び表1～表3を用いて本発明の第1実施例を説明する。

【0017】図1は本発明の第1実施例の製造工程説明図であり、同(a)は本発明の誘電体磁器組成物の製造工程説明図、同(b)は本発明の誘電体磁器組成物を用いた積層磁器コンデンサの形成工程説明図である。

【0018】出発原料のうちBaTiO₃はBaOとTiO₂を1対1のモル比で調合したものを900～1200°Cで加熱し、化学反応したものを用いる。まず、前記微粉砕ずみのBaTiO₃とMnO、Cr₂O₃、Y₂O₃の粉末を、それぞれ最終的焼成後の組成が後掲の表1、表2に示す如くなるように秤量し、調合する(図1(a)の1参照)。

【0019】次にこれらの微粉末を分散剤とともに湿式混合粉碎し、脱水・乾燥する(図1(a)の2、3参照)。この脱水・乾燥した組成物を粉末に解砕する(図1(a)の4参照)。

【0020】次に、このようにして得られた粉末を分散剤等とともに混合して原料スラリーを調整する。そしてこの原料スラリーに可塑剤とともに有機バインダーを加えて十分に混合し、エナメル化する(図1(b)の1参照)。

【0021】このようにしてエナメル化した原料をタタキ法でフィルム状にシート成形し、誘電体シートを得る(図1(b)の2参照)。得られた誘電体シートに内部電極材料であるニッケルペーストを印刷し(図1(b)の3参照)、これを複数枚、例えば5枚積み重ねて、ホットプレスで熱圧着する(図1(b)の4参照)。

【0022】このように形成した積層体を例えば3.2mm×1.6mmの形状に切断して、設計値の容量が1層あたり

20μFの5層品から成るコンデンサ試料を得る(図1(b)の5参照)。

【0023】次にこの試料を250°C～300°Cで10時間安定にして脱バインダーを行う(図1(b)の6参照)。その後、焼成酸素分圧 $7 \times 10^{-9} \sim 9 \times 10^{-13}$ a. t. mに制御し、焼成温度(T₂)1200°C～1380°C、安定時間2時間で焼成する(図1(b)の7参照)。

【0024】このようにして得られた焼成体をさらに中性雰囲気中で700°C～900°C、9時間で再酸化を行う(図1(b)の8参照)。このようにして最後に形成した焼結体の上下両面にインジウム-ガリウム合金からなる端子電極を形成し、積層コンデンサの測定試料を得る(図1(b)の9参照)。

【0025】このようにして得られた測定資料を、周波数1KHz、室温20°Cの条件で、表1、表2に示す各電気特性を測定する(図1(b)の10参照)。なお、絶縁抵抗(IR)は室温20°Cで測定電圧50Vを30秒印加後の値である。寿命(μ)は印加電圧200V、測定温度200°Cでの評価結果である。

【0026】静電容量温度変化率($\Delta C/C_{20^\circ C}$)は室温20°Cでの静電容量と各温度における静電容量の変化率を示し、 ΔC は温度40°Cで50V印加して100時間経過後の静電容量変化率(以下 ΔC と表示する)を示す。

【0027】このようにして得られた測定結果を表1、表2に示す。なお、表1、表2のうち*印を付与された試料は本発明の範囲外のものであり、本発明の実施例のものと比較のために提示したものである。

【0028】

【表1】

試料 NO.	組 成				焼成条件
	BaTiO ₃	MnO	Cr ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	T ₂
1	100	0.3	0.3	0.1	1360°C-2H
2	100	0.3	0.5	0.2	1320-2H
* 3	100	0.5	0.1	—	1360-2H
* 4	100	0.5	0.3	—	1400-4H
* 5	100	0	0.1	0.3	1400-2H
6	100	0.01	0.3	0.1	1320-2H
7	100	0.1	0.3	0.1	1320-2H
8	100	1.0	0.1	0.1	1320-2H
* 9	100	1.5	0.1	0.2	1320-2H
* 10	100	0.1	0	0.3	1340-2H
11	100	0.3	0.01	0.1	1320-2H
12	100	0.1	1.0	0.2	1380-2H
* 13	100	0.2	1.5	0.3	1400-2H
* 14	100	0.1	0.2	0	1340-2H
15	100	0.2	0.2	0.01	1320-2H
16	100	0.5	0.1	1.0	1320-2H
17	100	0.5	0.3	5.0	1300-2H
18	100	0.5	0.5	10.0	1350-2H
* 19	100	0.2	0.1	15.0	1300-2H

【0029】

* * 【表2】

試料 No.	比誘電率 ϵ	誘電体損失 $\tan \delta$ (%)	絶縁抵抗 IR ($\Omega \cdot \text{cm}$)	静電容量温度変化率 $\Delta C/C$ 20°C (%)				寿命 μ (HR)	静電容量率 ΔC (%)
				-55°C	-25°C	+85°C	+125°C		
1	3600	2.3	2×10^{11}	-20.4	-17.8	18.1	0.7	2.1	-10.5
2	4360	2.2	2×10^{11}	-18.9	-12.8	23.6	-0.6	6.5	-1.5
* 3	3480	2.1	9×10^{10}	-16.8	-9.5	12.3	23.0	0.05	-12.0
* 4	3150	1.8	1×10^{11}	-14.5	-8.8	10.5	19.0	0.04	-12.8
* 5	半導体化								
6	3200	2.5	3×10^{11}	-20.5	-11.8	7.5	-2.0	5.3	-8.5
7	3100	2.0	1×10^{11}	-18.5	-10.5	5.0	-8.0	6.8	-11.0
8	3100	1.2	4×10^{10}	-14.8	-9.2	-1.0	-8.5	10.0	-10.0
* 9	2830	1.2	8×10^9	-14.0	-8.0	-5.0	-12.0	8.5	-12.0
* 10	3300	2.1	1×10^{11}	-30.0	-25.0	25.0	12.0	0.08	-4.0
11	3050	1.8	2×10^{11}	-16.0	-11.0	2.0	-5.0	7.0	-11.8
12	2650	0.8	1×10^{11}	-9.2	-7.0	-3.0	-8.0	2.0	-7.3
* 13	焼結困難								
* 14	3820	2.8	5×10^{10}	-20.0	-16.2	-8.0	-12.0	0.01	-2.3
15	3180	1.5	1×10^{11}	-18.0	-11.6	0	-5.0	3.6	-11.5
16	2680	1.3	2×10^{11}	-15.8	-10.2	8.0	2.0	9.5	-10.0
17	2520	1.0	6×10^{10}	-12.0	-9.6	-2.0	-10.0	3.8	-13.5
18	2380	1.0	2×10^{10}	-11.0	-10.0	3.0	2.0	1.0	-14.8
* 19	半導体化								

【0030】なお、表1、表2の組成を酸化物換算した 40*【0031】
値を表3に示す。

* 【表3】

試料 No.	組 成 (mol %)						
	BaO	TiO ₂	CaO	SiO ₂	MnO	Cr ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
1	50.00	50.00	0	0	0.3	0.3	0.1
2					0.3	0.5	0.2
3					0.5	0.1	—
4					0.5	0.3	—
5					0	0.1	0.3
6					0.01	0.3	0.1
7					0.1	0.3	0.1
8					1.0	0.1	0.1
9					1.5	0.1	0.2
10					0.1	0	0.3
11					0.3	0.01	0.1
12					0.1	1.0	0.2
13					0.2	1.5	0.3
14					0.1	0.2	0
15					0.2	0.2	0.01
16					0.5	0.1	1.0
17					0.5	0.3	5.0
18					0.5	0.5	10.0
19	↓	↓	↓	↓	0.2	0.1	15.0

【0032】表1、表2から明らかな如く、本発明の組成物は、中性あるいは還元性の非酸化雰囲気中で焼成しても比誘電率が2000以上と大きく、 -55°C ～ $+125^{\circ}\text{C}$ の広い温度範囲における静電容量変化率が比較的小さい上に、 ΔC が $\pm 15\%$ 以内と小さなものが得られ、寿命(μ)も長い。

【0033】次に本発明の誘電体磁器組成物の組成範囲の限定理由について説明する。BaTiO₃ 100モル%に対して、MnOを0.01～1.0モル%添加することにより、 ΔC が ± 15 以内となるが、0.01モル%未満では誘電体磁器組成物が還元されて半導体化し、誘電体として作用しなくなる(表1、表2の試料No. 5参照)。

【0034】また、MnOの添加量が1.0モル%を越えると、絶縁抵抗が $1 \times 10^{10} \Omega$ 以下となり実用的誘電体特性が得られない(表1、表2の試料No. 9参照)。Cr₂O₃の添加量が0.01モル%未満では誘電体損失が大きくなり、静電容量の温度変化率が悪化するとともに、寿命も短くなる(表1、表2の試料No. 10参照)。

【0035】また、Cr₂O₃の添加量が1.0モル%を越えると組成物が焼結困難となり、実用化できない(表1、表2の試料No. 13参照)。Y₂O₃の添加量が*50

*0.01モル%未満では寿命特性が悪化する(表1、表2の試料No. 3、4、14参照)。

【0036】また、Y₂O₃の添加量が10.0モル%を越えると組成物が還元されて半導体化し、誘電体として作用しなくなる(表1、表2の試料No. 19参照)。

(2) 第2実施例

本発明の前記誘電体磁器組成物に対して、更にBaSiO₃、CaSiO₃、{Ba α , Ca(1- α)}SiO₃(以下これをBCGという)を含有させた場合について、表4～表7にもとづき説明する。

【0037】まず、第1実施例の場合と同様に、BaTiO₃を微粉碎し、また、BaSiO₃、CaSiO₃、BCGをそれぞれ微粉碎する。そして、第1実施例に示した出発原料に、これらの組成物の粉末を、それぞれ最終的焼成後の組成が後掲の表4～表7に示す如くなるように、秤量し、調合し、同様の工程により積層コンデンサ型の測定試料を製造する。ただし、焼成条件は、焼成温度(T₂) 1200°C ～ 1400°C 、安定時間2～4時間で焼成する。

【0038】このようにして得られた測定試料を第1実施例の場合と同様の測定条件、測定方法により、各電気的特性を測定し、その結果を表4～表7に示す。なお表

4～表7のうち*印を付した試料は本発明の範囲外のも
のであり、本発明のものと比較のために提示したもので
ある。

*【0039】

【表4】

*

試料 No.	組 成 (mol %)						焼成条件 T ₂
	BaTiO ₃	MnO	Cr ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	BaSiO ₃	CaSiO ₃	
1	100	0.3	0.5	0.1	0.5	0	1360-2H
2	100	0.3	0.3	0.1	2.0	0	1360-4H
3	100	0.3	0.3	0.1	6.0	0	1360-4H
4	100	0.3	0.3	0.1	10.0	0	1360-4H
* 5	100	0.3	0.3	0.1	12.0	0	1360-2H
6	100	0.01	0.3	0.1	6.0	0	1360-2H
7	100	0.2	0.3	0.1	6.0	0	1360-4H
8	100	0.4	0.3	0.1	6.0	0	1360-4H
9	100	0.1	0.5	0.1	4.0	0	1360-2H
* 10	100	1.5	0.5	0.1	4.0	0	1360-2H
* 11	100	0	0.05	0.1	6.0	0	1240-2H
12	100	0.4	0.05	0.1	6.0	0	1240-2H
13	100	0.4	0.01	0.1	6.0	0	1240-2H
14	100	0.3	0.5	0.1	6.0	0	1360-4H
15	100	0.4	1.0	0.3	6.0	0	1400℃-4H
* 16	100	0.4	1.5	0.3	6.0	0	1400-4H

【0040】

※ ※【表5】

試料 No.	比誘電率 ϵ	誘電体損失 $\tan\delta(\%)$	絶縁抵抗 IR(Q \cdot cm)	容量電容温度変化率 $DC/C20^\circ C(\%)$				寿命 μ (HR)	特電遷移率 $\Delta C(\%)$
				-55 $^\circ$ C	-25 $^\circ$ C	+85 $^\circ$ C	+125 $^\circ$ C		
1	3370	1.8	1 x 10 ¹¹	-20.3	-12.0	4.0	0.5	9.5	-2.0
2	3150	1.6	3 x 10 ¹¹	-19.2	-11.0	-3.9	-20.7	3.0	-2.8
3	2180	1.2	4 x 10 ¹¹	-14.2	-8.0	-4.6	-0.5	8.8	-1.1
4	2050	1.2	3 x 10 ¹¹	-13.5	-7.8	-2.2	-8.2	3.9	-0.5
* 5	1850	1.1	4 x 10 ¹¹	-11.5	-7.0	-3.0	-9.8	4.5	-0.5
6	2370	1.1	3 x 10 ¹¹	-14.9	-9.8	-2.0	3.2	5.2	-2.1
7	2260	1.3	4 x 10 ¹¹	-14.0	-9.2	-5.0	0.4	6.2	-1.6
8	2320	1.3	4.6 x 10 ¹¹	-15.0	-8.9	-4.0	0.2	12.9	-0.4
9	2410	1.1	1 x 10 ¹¹	-13.0	-7.9	-6.0	-8.0	20.0	-5.8
* 10	2550	1.0	2 x 10 ⁹	-13.5	-8.0	-7.2	-9.5	20.0	-9.6
* 11	半導體化								
12	2470	1.0	4 x 10 ¹¹	-15.0	-9.7	9.6	14.3	20.0	-6.8
13	2410	1.0	4 x 10 ¹¹	-15.3	-9.0	7.0	8.8	20.0	-6.8
14	2070	1.2	7 x 10 ¹¹	-11.3	-5.5	-2.4	1.0	7.3	-0.2
15	2000	1.0	7 x 10 ¹¹	-10.6	-4.2	-1.3	0	3.0	0
* 16	焼結困難								

【0041】

* 40 * 【表6】

試料 No.	組成 (mol%)						焼成条件
	BaTiO ₃	MnO	Cr ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	BCG	BaSiO ₃	CaSiO ₃
17	100	0.2	0.3	0.05	6.0	0	0
18	100	0.3	0.3	0.2	6.0	0	0
19	100	0.3	0.3	0.6	6.0	0	0
20	100	0.3	0.3	0.8	6.0	0	0
21	100	0.5	0.5	2.0	6.0	0	0
22	100	0.5	1.3	5.0	6.0	0	0
23	100	1.0	1.0	10.0	6.0	0	0
* 24	100	1.0	1.0	15.0	6.0	0	0
25	100	0.01	0.3	0.1	6.0	0	0
* 26	100	0.2	0.3	0	6.0	0	0
27	100	0.2	0.3	0.01	6.0	0	0
28	100	0.4	0.01	0.1	6.0	0	0
* 29	100	0.05	0	0.1	6.0	0	0
30	100	0.3	0.6	0.3	0	2.0	0
31	100	0.3	0.6	0.3	0	0	2.0
32	100	0.3	0.6	0.3	0	1.2	0.8

【0042】

* * 【表7】

試料 No.	比誘電率 ϵ	誘電体損失 $\tan\delta$ (%)	絶縁抵抗 IR ($\Omega \cdot \text{cm}$)	静電容量温度変化率 $\Delta C/C_{20^\circ\text{C}}$ (%)				寿命 μ (HR)	静電体損失率 ΔC (%)
				-55 $^\circ\text{C}$	-25 $^\circ\text{C}$	+85 $^\circ\text{C}$	+125 $^\circ\text{C}$		
17	2140	1.3	4 x 10 ¹¹	-14.6	-9.6	-4.3	-0.3	5.3	-0.5
18	2420	1.4	3 x 10 ¹¹	-15.4	-8.7	-4.7	-1.4	16.4	-3.0
19	2130	1.0	1 x 10 ¹²	-14.5	-8.8	-4.3	-3.4	20.0	-4.5
20	2080	1.0	7 x 10 ¹¹	-15.0	-9.4	-4.2	-3.7	20.0	-4.9
21	2030	1.0	3 x 10 ¹¹	-10.9	-4.0	-2.0	-7.0	20.0	-2.0
22	2050	1.0	3 x 10 ¹¹	-9.7	-3.2	-4.2	-10.5	20.0	-3.5
23	2030	1.0	2 x 10 ¹¹	-10.0	-4.3	-5.2	-12.2	20.0	-3.8
* 24	1800	1.0	2 x 10 ¹¹	-11.2	-5.0	-6.3	-13.5	20.0	-4.0
25	2150	1.3	4 x 10 ¹¹	-16.0	-10.0	0	7.0	6.0	-1.9
* 26	2090	1.3	4 x 10 ¹¹	-14.5	-8.8	-3.5	0	0.3	-0.1
27	2100	1.3	4 x 10 ¹¹	-14.2	-8.3	-2.9	0.2	5.0	-0.6
28	2420	0.9	1 x 10 ¹¹	-13.0	-8.5	5.0	17.0	20.0	-9.0
* 29	半導体化								
30	2320	1.2	2 x 10 ¹¹	-11.8	-6.6	-4.0	-1.9	20.0	-6.4
31	2100	1.0	2 x 10 ¹¹	-17.3	-11.6	1.5	-3.1	20.0	-7.2
32	2180	1.3	3 x 10 ¹¹	-14.0	-8.2	-3.1	-0.9	20.0	-6.8

【0043】なお、表4～7の組成を酸化物換算した値 40*【0044】
を表8に示す。

* 【表8】

試料 No.	組成 (mol %)						
	BaO	TiO ₂	CaO	SiO ₂	MnO	Cr ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
1	50.14	50.00	0.11	0.25	0.3	0.5	0.1
2	50.58		0.42	1.00		0.3	
3	51.74		1.26	3.00			
4	52.90		2.10	5.00			
5	53.48		2.52	6.00	↓		
6	51.74		1.26	3.00	0.1		
7					0.2		
8	↓		↓	↓	0.4	↓	
9	51.16		0.84	2.00	1.0	0.5	
10	↓		↓	↓	1.5	0.5	
11	51.74		1.26	3.00	0	0.05	
12					0.4	0.05	
13					0.4	0.01	
14					0.3	0.5	↓
15					0.4	1.0	0.3
16					0.4	1.5	0.3
17					0.2	0.3	0.05
18					0.3		0.2
19							0.6
20					↓	↓	0.8
21					0.5	0.5	2.0
22					0.5	1.3	5.0
23					1.0	1.0	10.0
24					1.0	1.0	15.0
25					0.01	0.3	0.1
26					0.2		0
27					0.2	↓	0.01
28	↓		↓	↓	0.4	0.01	0.1
29	51.74		1.26	3.00	0.05	0	0.1
30	51.00		0	1.00	0.3	0.6	0.3
31	50.00		1.00				
32	50.60	↓	0.40	↓	↓	↓	↓

【0045】これら表4～表7から明らかな如く、本実施例の誘電体磁器組成物は中性あるいは還元性の非酸化雰囲気中で焼成しても、比誘電率が2000以上と大きく、誘電体損失も小さく、静電容量の温度変化率が比較的小さい上、 $\Delta C \pm 9\%$ 以下と、第1実施例よりも比較的小さなものが得られ、寿命も長くなった。

【0046】次に請求項2に記載された誘電体磁器組成物の組成範囲の限定理由について説明する。BaSiO*50

*3、CaSiO₃、BCGのうちの少なくとも1種が10.0モル%を越えると比誘電率が低くなり、実用的な誘電体特性が得られない(表4、表5の試料No. 5参照)。

【0047】BCG等が0.5モル%未満のとき ΔC が比較的大きくなり寿命も比較的短い。また、BCG等が0.5～10.0モル%含有されていてもMnOが0.01モル%未満であれば、組成物が半導体化して実用にならない(例

えば表4、表5の試料No. 11参照)。

【0048】同様にMnOが1.0モル%を越えると、絶縁抵抗が 1×10^4 以下と低くなり、やはり実用に適さない(表4、表5の試料No. 10参照)。同じくBCG等が0.5～10.0モル%含有されていても、Cr₂O₃が0.01モル%未満であると、組成物が半導体化して実用的でない(表6、表7の試料No. 29参照)。そしてCr₂O₃が1.0モル%を越えると、焼結困難となり組成物が製造できなくなる(表4、表5の試料No. 16参照)。

【0049】BCG等が0.5～10.0モル%含有されていても、Y₂O₃が0.01モル%未満であると寿命が非常に短くなり実用的でない(表6、表7の試料No. 26参照)。一方Y₂O₃が10.0モル%を越えると比誘電率が低くなり、実用的な誘電体特性が得られない(表6、表7の試料No. 24参照)。

【0050】

【発明の効果】本発明の誘電体磁器組成物は、中性雰囲気や還元性雰囲気等の非酸化性雰囲気中で焼成しても、比誘電率が大きく、誘電体損失も小さく、静電容量の温度変化率が比較的小さく安定しているという優れた誘電体特性を有する。更に、静電容量変化率も非常に小さく、寿命も長いという優れた特性を有する。

【0051】したがって、本発明により、ニッケル等の単金属を内部電極に有する積層磁器コンデンサ用として使用するとき、信頼性の高い素子を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1(a)は本発明の一実施例の製造工程説明図であり、同(b)は本発明の誘電体磁器組成物を用いた積層磁器コンデンサの製造工程説明図である。

【図1】

